

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311144

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F P	8830-4 J		
179/08	J G E	9285-4 J		
183/10	J G H	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-161599

(22)出願日 平成4年(1992)5月12日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 井上 浩

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

(72)発明者 高林 誠一郎

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

(72)発明者 船越 勉

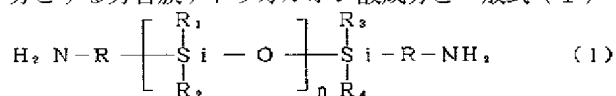
大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐熱性接着剤

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (a) ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と一般式(1)

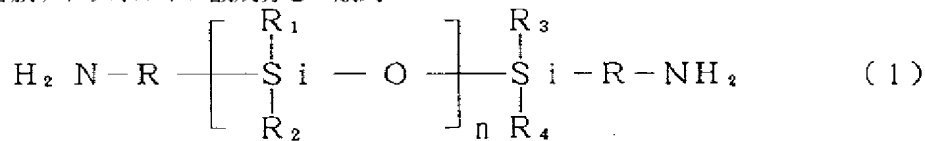


(Rは2価の炭化水素残基、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は低級アルキル基、フェニル基、nは3～60)で示されるジアミノポリシロキサンと芳香族ジアミンとから得られたポリイミドシロキサン、(b)エポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン、(c)エポキシ基を有するその他のエポキシ化合物、(d)無機充填剤及び、(e)エポキシ硬化剤が樹脂成分として含有されている耐熱性接着剤。

【効果】 この耐熱性接着剤は、銅箔等の平滑な面と耐熱性フィルムとの張り合わせができ接着剤層が十分な接着力を示し、優れた柔軟性と耐熱性を示す。また積層体の加熱硬化後でも耐熱性、可撓性(柔軟性)等に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と一般式



(但し、式中のRは2価の炭化水素残基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は低級アルキル基又はフェニル基を示し、nは3～60の整数を示す。)で示されるジアミノポリシロキサン10～80モル%及び芳香族ジアミン20～90モル%からなるジアミン成分とから得られた可溶性のポリイミドシロキサン100重量部、

(b) エポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン1～60重量部、

(c) エポキシ基を有する他のエポキシ化合物15～250重量部、

(d) 無機充填剤0.2～20重量部及び、

(e) エポキシ硬化剤が樹脂成分として含有されていることを特徴とする耐熱性接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、(a)可溶性のポリイミドシロキサン、(b)エポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン、(c)エポキシ基を有する他のエポキシ化合物、(d)無機充填剤及び、(e)エポキシ硬化剤が、樹脂成分として特定の組成比で含有されていることを特徴とする耐熱性接着剤に係わるものである。

【0002】この発明の耐熱性接着剤は、例えば銅、アルミニウム、鉄等の各種金属箔と、耐熱性フィルム、無機シート等の耐熱性支持材料とを比較的低温で張り合わせを行うことができると共に、前記の耐熱性接着剤で張り合わされた積層体は、接着剤層が十分な接着力を示し、しかも、優れた耐熱性を示すので、例えば、フレキシブル配線基板、TAB(Tape Automated Bonding)用銅張基板等の製造に使用すれば、その耐熱性接着剤を使用して得られた各基板が、その後のハンダ処理等の各種の高温処理工程を安心して行うことができ、最終製品の品質を高めたり、不良率を低下させることができる。

## 【0003】

【従来の技術】従来、フレキシブル配線基板は、エポキシ樹脂やウレタン樹脂等の接着剤を用いて、芳香族ポリイミドフィルムと銅箔とを張り合わせることによって製造されていることが多かった。しかし、公知の接着剤を使用して製造されたフレキシブル配線基板は、その後のハンダ工程で高温に曝されると、接着剤層において、ふくれや剥がれを生じるという問題があり、接着剤の耐熱性を向上させることが望まれていた。

## \* (1)

## 【化1】

※【0004】耐熱性接着剤として、イミド樹脂系接着剤が提案されており、例えば、N, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミドと、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンからなる予備縮合物が知られている。しかし、この予備縮合物自体は、脆いために、フレキシブル配線基板用の接着剤としては適していない。

【0005】前記欠点を改良する方法として、例えば、特開昭62-232475号公報及び特開昭62-235382号公報では、ベンゾフェノンテトラカルボン酸と芳香族ジアミンとから得られる芳香族ポリイミドとポリビスマレイミドとを混合した樹脂組成物から接着性フィルム(ドライフィルム又はボンディングシート)を形成し、その接着性フィルムを耐熱性フィルムと銅箔との間に挟み込んで熱圧着する方法が提案されている。

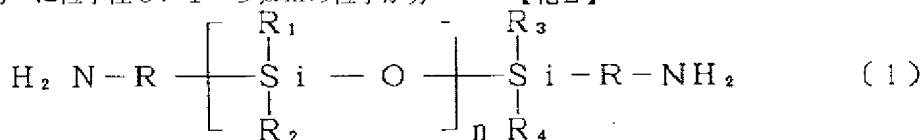
【0006】しかし、前記の接着性フィルムはその軟化温度が180℃以上であり、耐熱性フィルムと銅箔との接着を、約260～280℃程度の高い温度下で、しかも30～60kg/cm<sup>2</sup>程度の高い圧力下で行う必要があり、このような接着条件では、有機樹脂製の圧着ロールを使用して連続的に、耐熱性フィルムと銅箔とをラミネートすることが極めて困難であり、実用性という点で問題であった。

【0007】一方、配線板等の電子部品のコーティング用組成物として、芳香族ポリイミド等にエポキシ樹脂を配合した樹脂溶液(ワニス)が、前記樹脂硬化物からなる耐熱性コーティング層と配線板等との接着性を改良するために、種々提案されているが、公知のコーティング用組成物は、前述のような銅張基板の製造における銅箔と芳香族ポリイミドフィルムとを接着するための接着剤としては、張り合わせ又は硬化の温度が高くなったり、芳香族ポリイミドとエポキシ樹脂との相溶性又は芳香族ポリイミドと溶媒との相溶性が低かったり、あるいは接着・硬化した後の接着剤層が柔軟でなかったりという問題があり、実際に接着剤として使用できるものではなかった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、前述の公知の接着剤における問題点が解消されていて、接着剤溶液の塗布、乾燥、銅箔のラミネート、及び接着剤層の硬化からなる工程を経て、耐熱性フィルムと各種金属箔とを好適に張り合わせることができる高温での高い接着性を示す耐熱性接着剤を提供することを目的とするものである。

【0009】この発明者等は、(a) 特定の可溶性のポリイミドシロキサン、(b) エポキシ・ポリオキシアルキレン変成ポリシロキサン、(c) エポキシ基を有する他のエポキシ化合物、(d) 無機充填剤及び、(e) エポキシ硬化剤とを組み合わせ、特定の組成にした樹脂成分を接着剤として使用すると、接着・硬化後の接着剤層のマトリックス樹脂中に、独立した分散粒子が形成され、接着剤層に均一に粒子径0.1～5 $\mu$ mの粒子が分\*



【0012】(但し、式中のRは、2価の炭化水素を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は低級アルキル基又はフェニル基を示し、nは3～60、好ましくは5～50の整数を示す。)で示されるジアミノポリシロキサン10～80モル%、及び、芳香族ジアミン20～90モル%からなるジアミン成分とから得られた可溶性のポリイミドシロキサン100重量部、(b) エポキシ・ポリオキシアルキレン変成ポリシロキサン1～60重量部、(c) エポキシ基を有する他のエポキシ化合物(エポキシ樹脂)15～250重量部、(d) 無機充填剤0.2～20重量部、及び(e) エポキシ硬化剤が、樹脂成分として含有されていることを特徴とする耐熱性接着剤に関する。

【0013】この発明において使用されるビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、又はこれらの酸二無水物やエステル化物等のビフェニルテトラカルボン酸類を、60モル%以上、特に80～100モル%含有する芳香族テトラカルボン酸成分が使用される。これらの中でも特に、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が、前記ポリイミドシロキサンの有機極性溶媒に対する溶解性、エポキシ化合物との相溶性などに優れているので好適である。

【0014】この発明において使用されるビフェニルテトラカルボン酸類と共に使用することができる芳香族テトラカルボン酸成分としては、例えば、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ピロメリット酸、又はそれらの酸二無水物やエステル化物等を好適に挙げることができる。しかし、これらの使用量が多すぎると、前記ポリイミドシロキサンが有機極性溶媒に対して難溶性となったり、エポキシ樹脂との相溶性が悪化したりするので適当ではない。

【0015】この発明において一般式(1)で示される※50

\*散した海島構造を呈することを見出し、前記目的を達成できる接着剤であることを知り、この発明に至った。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明は、(a) ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン酸成分と、一般式(1)

【0011】

【化2】

※ジアミノポリシロキサンとしては、式中のRが炭素数2～6個、特に3～5個の『複数のメチレン基』又は、フェニレン基からなる2価の炭化水素残基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>がメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～5の低級アルキル基又はフェニル基であることが好ましく、更に、nが特に5～20、更に好ましくは5～15程度であることが好ましい。R、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の炭素数が多すぎたり、nの数が大きすぎると反応性が低下したり耐熱性が悪くなったり、得られるポリイミドシロキサンの分子量が低くなったり有機溶媒に対する溶解性が低下したり、他の有機化合物との相溶性が悪くなったりするので前記程度のもので適当である。

【0016】一般式(1)で示されるジアミノポリシロキサンの具体例としては、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン等を好適に挙げるができる。

【0017】又、ジアミノポリシロキサンと共に使用される芳香族ジアミンとしては、一般にはベンゼン環等の芳香族環を2個以上、特に2～5個有する芳香族ジアミン化合物、例えばビフェニル系ジアミン化合物、ジフェニルエーテル系ジアミン化合物、ベンゾフェノン系ジアミン化合物、ジフェニルスルホン系ジアミン化合物、ジフェニルメタン系ジアミン化合物、ジフェニルプロパン系ジアミン化合物、2,2-ビス(フェニル)ヘキサフルオロプロパン系ジアミン化合物、ジフェニレンスルホン系ジアミン化合物、ジ(フェノキシ)ベンゼン系ジアミン化合物、ジ(フェニル)ベンゼン系ジアミン化合物、ビス(フェノキシフェニル)スルホン系ジアミン化合物、ビス(フェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン系ジアミン化合物、ビス(フェノキシフェニル)プロパン系ジアミン化合物等を挙げることができる。それらを単独、或いは、混合物として使用することができる。

【0018】芳香族ジアミンの具体例としては、1,4

ージアミノジフェニルエーテル、1, 3-ジアミノジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル系ジアミン化合物、1, 3-ジ(4-ジアミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等のジ(フェノキシ)ベンゼン系ジアミン化合物、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス(フェノキシフェニル)プロパン系ジアミン化合物、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン等のジ(フェノキシフェニル)スルフォン系ジアミン化合物等の芳香族環を2〜5個有する芳香族ジアミン化合物をを好適に挙げることができる。

【0019】この発明において、ジアミノポリシロキサンと芳香族ジアミンは、前者が10〜80モル%、好ましくは15〜70モル%、更に好ましくは20〜60モル%、後者が20〜90モル%、好ましくは30〜85モル%、更に好ましくは40〜80モル%の割合で使用される。どちらかの成分が多すぎたり、少なすぎたりしてこれらの範囲をはずれるとポリイミドシロキサンの有機溶剤に対する溶解性が低下したり、他の有機化合物との相溶性が悪くなったり、弾性率が高くなるので適当でない。

【0020】この発明において、ポリイミドシロキサン(a)は、次の方法で製造される。

(a<sub>1</sub>) 芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサン及び芳香族ジアミンのジアミン成分とを、略等モル使用して有機極性溶媒中で連続的に温度15〜250℃で重合及びイミド化させてポリイミドシロキサンを得る方法。

【0021】(a<sub>2</sub>) ジアミン成分を分けて、まず芳香族テトラカルボン酸成分の過剰量とジアミノポリシロキサンとを有機極性溶媒中で温度15〜250℃で重合及びイミド化させて、平均重合度1〜10程度の末端に酸又は酸無水物基を有するイミドシロキサンオリゴマーを調整し、別に芳香族テトラカルボン酸成分と過剰量の芳香族ジアミンとを有機極性溶媒中で温度15〜250℃で重合、イミド化及びイミド化させて、平均重合度1〜10程度の末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを調整し、次いでこの両者を酸成分とジアミン成分とが略等モルになるように混合して温度15〜60℃で反応させて、更に温度を130〜250℃に昇温してブロックタイプのポリイミドシロキサンを得る方法。

【0022】(a<sub>3</sub>) 芳香族テトラカルボン酸成分とジアミノポリシロキサン及び芳香族ジアミン成分とを略等モル使用して、有機極性溶媒中でまず温度20〜80℃で重合させて一度ポリアミク酸を得た後に、イミド化してポリイミドシロキサンを得る方法等がある。

【0023】この発明でポリイミドシロキサンの製造に

使用される有機極性溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミド等の硫黄原子を含有する溶媒、クレゾール、フェノール、キシレノールなどのフェノール系溶媒、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の酸素原子を分子内に有する溶媒、ピリジン、テトラメチル尿素等のその他の溶媒を挙げることができる。更に、必要であれば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ソルベントナフサ、ベンゾニトリルのような他の種類の有機溶媒を併用することも可能である。

【0024】この発明において、ポリイミドシロキサンは前記(a<sub>1</sub>)〜(a<sub>3</sub>)等いずれの方法で得られたものを使用してもよいが、できるだけ高分子量でイミド化率が高く、有機極性溶媒に少なくとも3重量%以上、特に5〜40重量%程度の高濃度で溶解させることができるものが、接着操作や接着性能のよい接着剤が得られるので好適である。

【0025】ポリイミドシロキサンのイミド化率は、赤外線吸収スペクトル分析法で測定してイミド化率が90%以上、特に95%以上が好ましく赤外線吸収スペクトル分析においてポリマーのアミド-酸結合に係わる吸収ピークが実質的に見出されず、イミド環結合に係わる吸収ピークのみが見られるような高いイミド化率であることが好ましい。

【0026】ポリイミドシロキサンの対数粘度(測定濃度: 0.5g/100ミリリットル溶媒、溶媒: N-メチル-2-ピロリドン、測定温度: 30℃、粘度計: キャノンフェンスケ型粘度計)が0.05〜4、更に好ましくは0.1〜3程度である重合体である。

【0027】更に、前記のポリイミドシロキサンは、フィルムに形成した場合に、その弾性率が250kg/m<sup>2</sup>以下、特に0.5〜200kg/mm<sup>2</sup>であって、熱分解開始温度が250℃以上、特に300℃以上であり、二次転位温度が-10℃以上、特に10〜250℃程度であることが、この発明の目的を達成するうえで好ましい。

【0028】この発明において使用されるエポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン(b)の使用量は、ポリイミドシロキサン100重量部に対して、1〜60重量部、好ましくは1.5〜15重量部である。使用量が多すぎたり、少なすぎると他の成分との相溶性が悪くなり均一な溶液にならなかったり、効果が現れなくなるので前記範囲が適当である。

【0029】この発明において使用されるエポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンとしては、末端

に水酸基、カルボキシル基、又はアミノ基を有する反応性ポリシロキサンオイルと、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物及びポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン等のポリオキシアルキレン化合物とを80～140℃程度の温度で反応させて得られる、ポリシロキサンの末端又は内部にエポキシ基を少なくとも1つ有し、更にポリオキシアルキレン基を少なくとも1つを有するエポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンであればよい。

【0030】エポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンとしては、融点が90℃以下であるもの、又は30℃以下であるものが好ましい。又、エポキシ・ポリオキシアルキレン変性シロキサンがエポキシ基を少なくとも1つ有し、更にポリオキシアルキレン基を少なくとも1つ有するものであることが好ましい。例えば、エポキシ・ポリオキシアルキレン変性シリコンオイル（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製：SF-8421EG、BY-16-845、BY-16-876等）を挙げることができる。

【0031】この発明において使用されるエポキシ基を有する他のエポキシ化合物（c）の使用割合は、ポリイミドシロキサン100重量部に対して15～250重量部、好ましくは20～150重量部であり、多すぎたり少なすぎたりすると、未硬化状態の接着剤がべたついて硬化後の柔軟性に欠けたり、未硬化状態の接着剤の軟化点が高すぎたりして硬化後の接着特性が悪くなったりするので前記範囲にすることが望ましい。

【0032】この発明において使用されエポキシ基を有する他のエポキシ化合物としては、1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、例えば、ビスフェノールA型又はビスフェノールF型エポキシ樹脂（油化シェル株式会社製、商品名：エピコート807、828等）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキル多価フェノール型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、RE701、RE550S等）、多官能型エポキシ樹脂（住友化学株式会社製、ELM-100等）、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂（三菱瓦斯化学株式会社製、商品名：テトラッドX等）等が単独で又は複数併用することもできる。エポキシ化合物の融点が高すぎると未硬化状態の接着剤の軟化点が高くなるので、融点が90℃以下、特に0～80℃程度であるもの、或いは、30℃以下の温度で液状であるものが好適である。

【0033】この発明において使用される無機充填剤（d）としては、一次粒子径が5μm以下、好ましくは2μm以下、更に好ましくは1μm以下である酸化ケイ素、酸化アルミ、酸化チタン等を挙げることができる。例えば、日本アエロジル株式会社製の酸化ケイ素（商品

名：アエロジル200、アエロジル300、アエロジルR202、アエロジルR972等）、塩野義製薬株式会社製の酸化ケイ素（商品名：カープレックス80等）、キャボット社製の酸化ケイ素（商品名：キャボシールTS-720等）等を挙げることができる。

【0034】この発明において使用される無機充填剤の使用割合は、ポリイミドシロキサン100重量部に対して0.2～20重量部、好ましくは0.6～15重量部であり、少なすぎたり、多すぎたりすると効果がなかったり、均一に添加することや攪拌・混合が困難になるので前記範囲が好適である。

【0035】又、この発明において使用されるエポキシ硬化剤（e）としては、それ自体公知の硬化剤、例えばイミダゾール類、第3級アミン類、トリフェニルフォスフィン類等の硬化触媒、ジシアンジアミド類、ヒドラジン類、芳香族ジアミン類、水酸基を有するフェノールノボラック型硬化剤等の重付加型硬化剤、有機過酸化化物等を挙げることができる。

【0036】エポキシ硬化剤の使用量は、一般にエポキシ化合物100重量部に対して0.01～110重量部使用される。

【0037】この発明の耐熱性接着剤は、前記のポリイミドシロキサン（a）、エポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン（b）、エポキシ基を有する他のエポキシ化合物（c）、無機充填剤（d）及び、エポキシ硬化剤（e）の所定量を均一に、攪拌・混合して容易に得ることができる。混合する際、前記無機充填剤は、部分的に凝集しないように、予め適当な極性溶媒中で超音波等でよく分散させてから接着剤の他の成分と混合し、耐熱性接着剤の溶液組成物にすることができる。有機極性溶媒としては、前記ポリイミドシロキサンを得る際に使用できる有機極性溶媒、例えばジオキサン、テトラヒドロフラン等の酸素原子を分子内に有する溶媒やN-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶剤が好適に使用される。

【0038】溶液組成物の濃度は、3～50重量%、好ましくは5～40重量%が適当であり、溶液粘度（30℃）は、0.1～10000ポイズ、特に0.2～5000ポイズ、更に好ましくは0.3～1000ポイズ程度であることが好ましい。

【0039】この発明の耐熱性接着剤は、未硬化の樹脂成分のみの組成物の軟化温度（熱板上で軟化が開始する温度）が、150℃以下、特に140℃以下、さらに好ましくは0～130℃程度であることが好ましい。

【0040】この発明の耐熱性接着剤は、前述の樹脂成分の全てが有機極性溶媒に溶解されている耐熱性接着剤の溶液組成物を、適当な金属箔、芳香族ポリイミドフィルム、芳香族ポリエステル等の耐熱性フィルム面、又は、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂のフィルム面上に塗布し、その塗布層を80～200℃の温度で20秒～1

00分間乾燥することによって、溶媒が1重量%以下にまで実質的に除去された(好ましくは溶媒残存率が0.5重量%以下である)未硬化状態の耐熱性接着剤の薄膜(厚さ約1~200 $\mu$ m)を形成することができる。

【0041】前述のようにして製造された未硬化の耐熱性接着剤の薄膜は、好適な柔軟性を有しており、紙管等に巻きつけたり、または、打ち抜き法等の穴開け加工をすることもでき、更に、前記の耐熱性又は熱可塑性フィルム上に未硬化の耐熱性接着剤の薄膜層が形成されている積層シートと、転写先用の金属箔又は耐熱性フィルム等とを重ね合わせて、約20~200℃の温度に加熱された一対のロール(ラミネートロール)間を通すことによって、転写先用の金属箔又は耐熱性フィルム上に耐熱性接着剤のシート層を転写することも可能である。

【0042】この発明の耐熱性接着剤を使用して耐熱性フィルムと金属箔等とを接合させて銅張基板等の積層体を形成するには、例えば、前述のように形成された薄膜状の耐熱性接着剤層を介して、耐熱性フィルムと金属箔とを80~200℃、特に120~180℃の温度で、加圧(0.2~8kg/cm<sup>2</sup>)下にラミネート(張り合わせ)して、更に、そのラミネートされたものを、約140~250℃、特に150~230℃の温度で、30分間~40時間、特に1~30時間加熱して、耐熱性接着剤層を加熱硬化させることによって、積層体を何らの支障もなく容易に連続的に製造することができる。

【0043】この発明の耐熱性接着剤は、芳香族ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム等の耐熱性フィルムと、銅、アルミニウム、鉄等の適当な\*

\*金属箔と接合するために好適に使用することができる。又、この発明の耐熱性接着剤は、樹脂成分として、ビスマレイミド樹脂等の他の熱硬化性樹脂等が少ない割合で含有されていてもよい。

【0044】この発明の耐熱性接着剤を使用し、接着・硬化後の接着層の切片を透過型電子顕微鏡で観察すると(図1)、接着剤層のマトリックス樹脂中に独立した粒子として分散し、しかも粒子径0.1~5 $\mu$ mの分散粒子が形成され、接着剤層が海島構造を有するのが観測される。分散粒子の粒子径が5 $\mu$ mより大きくなると接着面が不均一になるので接着剤層の強度が弱くなり好ましくない。接着・硬化後にこのような海島構造をとると共に添加した無機充填剤が島部分に集まっているので、耐熱性と柔軟性のバランスが優れた特性を持つと共に、接着性の安定性にも寄与する。このような形態は、剥離試験において破壊モードを凝集破壊にする傾向があり、接着力が安定する。

【0045】

【実施例】以下、実施例を示し、この発明をさらに詳しく説明する。以下の実施例において、対数粘度( $\eta_{inh}$ )は、濃度が0.5g/100ml溶媒となるように、ポリイミドシロキサンを、N-メチル-2-ピロリドンに均一に溶解して溶液を調製し、キャノンフェンスケ型粘度計を用いてその溶液の溶液粘度及び溶媒の粘度を30℃で測定して、下記の計算式から算出された値である。

【0046】

【式1】

$$\text{対数粘度}(\eta_{inh}) = \frac{\ln(\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度})}{\text{溶液の濃度}}$$

【0047】ポリイミドシロキサンフィルムの軟化温度は、粘弾性試験における粘弾性ピークのTan $\delta$ (高温側)をレオメリック社製のメカニカルスペクトロメーターRDS-2を用いて求めた値である。

【0048】ポリイミドシロキサンフィルムの弾性率は、インテスコ社製の引張試験機を用いて、剥離速度5mm/分の条件で測定した結果である。

【0049】接着剤の作業性は、耐熱性接着剤を使用して種々の積層体を形成する工程において、タック性(保護用フィルムとの粘着性)、積層体のパンチング性、及び加熱接着時の作業性を総合的に評価したものであり、◎は優良を示し、○は良を示し、△は普通であり、×は不良を示す。

【0050】接着強度は、インテスコ社製の引張り試験機を用いて、剥離速度50mm/分で、測定温度25℃では90°、そして測定温度180℃では180°剥離試験を行って測定した結果である。

【0051】耐熱性接着剤を使用して銅張り基板を形成※50

※し、その銅箔をエッチング処理して除去した後の配線板の耐カール性を示す曲率半径は、JIS規格C5012に示された計算式[曲率半径(mm)=L<sup>2</sup>/8h( L:試料長さ、h:そりの高さ)]から算出された値である。

【0052】〔イミドシロキサンオリゴマーの製造〕

参考例1

温度計、仕込・留出口及び攪拌機を備えた容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPD A)0.054モル、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(信越シリコン株式会社製、X-22-161AS, n:9)0.027モル、及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)160gを仕込み、窒素気流中で50℃の温度に高め、この温度で2時間攪拌して、アミック酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を200℃に昇温して、その温度で3時間攪拌して末端に無水基を有するイミドシロキサンオ

11

リグマー（A-1成分、平均重合度：1）を製造した。

【0053】参考例2～3

第1表に示す量のa-BPDA、ジアミノポリシロキサン（X-22-161AS）及びNMPをそれぞれ使用したほかは、参考例1と同様にして末端に無水基を有するイミドシロキサンオリグマー（A-2、平均重合度：2及びA-3、平均重合度：6）をそれぞれ製造した。

【0054】〔イミドオリグマーの製造〕

参考例4

第1表に示す量のa-BPDA、2, 3, 3', 4'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン（BAPP）及びNPAをそれぞれ参考例1と同様に仕込み、窒素気流中50℃で2時間攪拌して、アミック\*

12

\*酸オリグマーを生成させ、次いで、その反応液を200℃に昇温して、その温度で3時間攪拌して末端にアミノ基を有するイミドオリグマーB-1成分（平均重合度：1）を生成させた。

【0055】参考例5～6

第1表に示すa-BPDA、BAPP及びNMPをそれぞれ使用したほかは、参考例4と同様にして、末端にアミノ基を有するイミドオリグマーB-2成分（平均重合度：2）、及びB-3成分（平均重合度：10）をそれぞれ製造した。

【0056】

【表1】

第 1 表

参考例	酸 成 分	ジ ア ミ ン 成 分		溶 媒
: 略号	a-BPDA (モル)	X-22-161 (モル)	BAPP (モル)	NMP (g)
1 ; A-1	0. 0 5 4	0. 0 2 7	—	1 6 0
2 ; A-2	0. 0 4 5	0. 0 3 0	—	1 6 0
3 ; A-3	0. 0 4 2	0. 0 3 6	—	1 7 5
4 ; B-1	0. 0 3 5	—	0. 0 7 0	1 5 5
5 ; B-2	0. 0 4 4	—	0. 0 6 6	1 6 0
6 ; B-3	0. 0 5 5	—	0. 0 6 0	1 6 5

【0057】〔ポリイミドシロキサンの製造〕

参考例7

参考例3で製造したイミドシロキサンオリグマー（A-3成分）0. 0025モルの20重量%NMP溶液及び参考例7で製造したイミドオリグマー（B-3成分）0. 0025モルの20重量%のNMP溶液を容量500ミリリットルのガラス製フラスコに仕込み、参考例1と同様にして窒素気流中、昇温して50℃で1時間攪拌してポリアミック酸ブロックポリマーを生成させ、次いで、昇温して200℃で3時間攪拌してポリイミドシロキサン（ブロックポリマー）を生成させた。このポリイミド

※イミドシロキサンは、イミド化率が95%以上であり、対数粘度が0. 45であった。

【0058】参考例8～9

前述の参考例1～6で製造された各オリグマーを第2表に示すような量及び反応条件で使用したほかは参考例7と同様にして、ポリイミドシロキサン（ブロックポリマー）をそれぞれ製造した。製造された各ポリイミドシロキサンの対数粘度、フィルムに成型した際の弾性率及び軟化温度を第2表に示す。

【0059】

【表2】

第 2 表

参考例	A 成 分		B 成 分	ポリイミドシロキサン溶液		ポリイミドシロキサンフィルム	
	種 類	使 用 量 (モル)	種 類	使 用 量 (モル)	ポリマ ーの対 数粘度	シロキサ ン単位 の含有率 (モル%)	厚み ( $\mu\text{m}$ ) 弾 性 率 ( $\text{kg/mm}^2$ ) 軟化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
7	A-3	0.0025	B-3	0.0025	0.45	33.33	25 35 160
8	A-1	0.0150	B-1	0.0150	0.46	33.33	25 70 170
9	A-2	0.0100	B-2	0.0100	0.48	40.00	25 60 185

$$\text{注) ポリマー中のシロキサン単位含有率} = \frac{\text{ジアミノシロキサン使用量}}{\text{全ジアミン化合物使用量}} \times 100 \text{ (モル\%)}$$

## 【0060】実施例1

〔耐熱性接着剤の溶液組成物の調製〕容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、前記の参考例7で製造されたポリイミドシロキサン（ブロックポリマー、A-3-B-3）50g、エポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン〔東レ・ダウコーニン・シリコーン（株）製、SF-8421EG〕10g、エポキシ樹脂〔油化シェルエポキシ（株）製、エピコート807〕3\*50

\*0g、酸化ケイ素〔日本エアロジル（株）、アエロジル200、粒径：0.012 $\mu\text{m}$ 〕3.0g、フェノールノブラック型硬化剤（明和化成株式会社製、H-1）20gとイミダゾール系硬化剤0.1g、及びジオキサン185gを仕込み、室温（25 $^{\circ}\text{C}$ ）で約2時間攪拌して均一な耐熱性接着剤の溶液組成物（25 $^{\circ}\text{C}$ の粘度：7ポイズ）を調製した。この溶液組成物は、室温に1週間放置しても均一な溶液の状態を保持していた。



15

【0061】〔耐熱性接着剤による積層体の製造〕前述の耐熱性接着剤の溶液組成物をポリイミドフィルム（宇部興産株式会社製、商品名：UPILEX-S、厚さ75 $\mu\text{m}$ ）上にドクターブレードで125 $\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、次いで、その塗布層を50℃で30分間、100℃で30分間、加熱して乾燥し、ポリイミドフィルム上に厚さ約25 $\mu\text{m}$ の耐熱性接着剤層（未硬化の乾燥された層、軟化温度：60℃）を形成した。

【0062】この耐熱性接着剤層を有するポリイミドフィルムと銅箔（35 $\mu\text{m}$ ）の平滑な面（粗化処理していない面）とを重ね合わせて、130℃に加熱したラミネートロール間で圧力を加えながら通過させることにより圧着し、この圧着した積層体を100℃で1時間、120℃で1時間、160℃で10時間加熱処理して、耐熱

16

性接着剤層を硬化させ、積層体を製造した。得られた積層体について接着強度を測定し、その結果を第3表に示す。

【0063】実施例2～4

第3表に示すような各参考例8～9で製造されたポリイミドシロキサン（ブロックポリマー）を使用し、各成分の組成を第3表に示すようにしたほかは、実施例1と同様にして、耐熱性接着剤の溶液組成物をそれぞれ調製した。前記の各溶液組成物を使用したほかは、実施例1と同様にして積層体をそれぞれ製造した。その積層体の性能を第3表に、電子顕微鏡写真を図1（ $\times 9000$ ）に示す。いずれの実施例も図1と同様であった。

【0064】

【表3】

第3表

例	耐熱性接着剤の溶液組成物										接着剤層	積層体						
	エポキシ変性ポリシロキサン			他のエポキシ化合物		無機充填剤		エポキシ硬化剤		溶媒量 (g)								
	参考例	ポリイミドシロキサン対数粘度 $\eta_{inh}$	単位量 (モル%)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)									
1	7	0.45	33.33	50	SP-8421EG	10	エビコート807	30	アエロジル	200	3	H-1	20	185	◎	1.8	0.7	110
2	8	0.46	33.33	50	BY-16-845	10	エビコート807	20	アエロジル	200	6	H-5	15	185	○	1.9	0.8	120
3	8	0.46	33.33	50	BY-16-876	5	エビコート807	20	キャボシールTS-720	2	6	H-5	19	185	◎	1.8	0.8	100
4	9	0.48	40.00	50	SP-8421EG	5	エビコート807	16	キャボシールTS-720	3	3	H-1	15	185	◎	1.9	0.8	120
比較例	7	0.45	33.33	50	SP-8421EG	10	エビコート807	30	—	—	—	H-1	20	185	○	0.7	0.3	110

エポキシ硬化剤：イミダゾール系硬化剤 0.1g 含有。粒子径 ( $\mu\text{m}$ )：アエロジル200;0.012，キャボシールTS-720;0.020。溶媒：ジオキサン。

エポキシ硬化剤：イミダゾール系硬化剤 0.1g 含有。粒子径 ( $\mu m$ ): アエロジル200; 0.012, キャボシールTS-720; 0.020。溶媒：ジオキサン。

## 【0065】比較例1

無機充填剤を使用しなかったほかは、実施例1と同様にして耐熱性接着剤の溶液組成物を調整した。その溶液組成物を用いたほかは実施例1と同様にしてポリイミドフィルム上に前記溶液組成物を塗布し乾燥して、接着剤層（未硬化の乾燥された接着剤層、厚さ：20 $\mu m$ ）を形成した。

【0066】前記の接着剤層を有するポリイミドフィルム\*50

\*ムを使用したほかは、実施例1と同様にして積層体を製造した。その積層体の性能試験の結果を第3表に示すが、接着性が0.7kg/cmと低いものであった。

【0067】第3表の「エポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンの種類」の欄において、『SF-8421EG』、『BY-16-845』、『BY-16-876』は、東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製のエポキシ・ポリオキシアルキレン変性ポリシ

ロキサンを示す。又、第3表の「他のエポキシ化合物の種類」の欄において、『エピコート807』は油化シェル(株)製のビスフェノールA型エポキシ樹脂を示し、『RE701』、『RE550S』は日本化薬(株)製のアルキル多価フェノール型エポキシ樹脂を示し、『ELM-100』は住友化学(株)製の多官能型エポキシ樹脂を示す。

#### 【0068】

【発明の効果】この発明の耐熱性接着剤は、その溶液組成物を支持フィルム上に塗布し比較的低温で乾燥することによって、未硬化で薄層状態の耐熱性接着剤層を容易に形成することができ、しかも、その薄層の耐熱製接着剤層が十分な柔軟性を有しており、しかも、その支持フィルム上の薄層の耐熱性接着剤層が、穴開け加工を受け

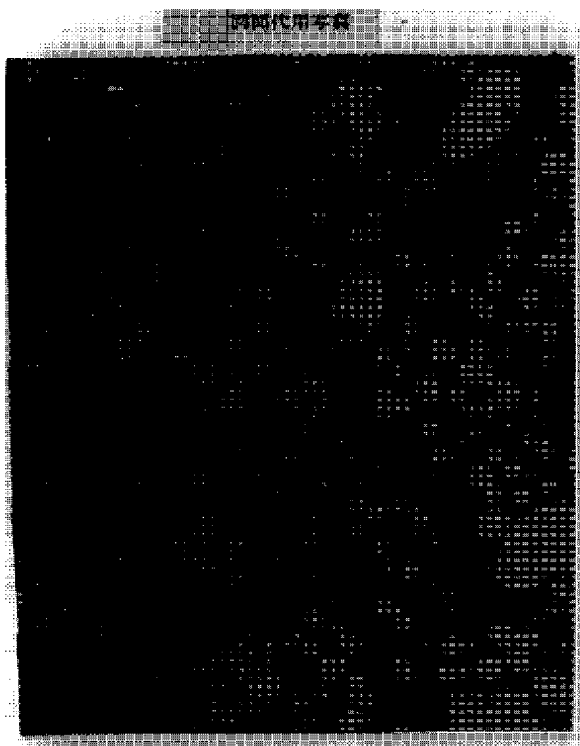
ても何ら支障がなく、又、他の耐熱性の支持フィルム上へ適当な温度で転写することも可能であり、そして、耐熱性フィルムと銅箔とのラミネートを比較的低温で実施することができる作業性がよいものである。

【0070】更に、この発明の耐熱性接着剤は、平滑な金属箔との積層体も高い接着力を示し、加熱硬化された後でも、耐熱性、可撓性等に優れており、そして、銅箔等のエッチング後のエッチングフィルムのカールも小さいので、特にフレキシブル配線基板、TAB用銅張基板等の接着剤として好適に使用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例の接着層の粒子構造を示す透過型電子顕微鏡写真である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 園山 研二

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産  
株式会社枚方研究所内